

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-247989

(P2003-247989A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 1 N 31/00		G 0 1 N 31/00	V 2 G 0 4 2
21/27		21/27	B 2 G 0 5 4
21/77		21/77	A 2 G 0 5 9
31/22	1 2 1	31/22	1 2 1 C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-122612(P2002-122612)
(22) 出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)
(31) 優先権主張番号 特願2001-383261(P2001-383261)
(32) 優先日 平成13年12月17日(2001.12.17)
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 501341369
羽柴 智彦
東京都港区南青山2-5-8 南青山マン
ション402号
(71) 出願人 598018959
株式会社バイオメディア
東京都港区浜松町二丁目4番25号 松下ビ
ル
(74) 代理人 100091731
弁理士 高木 千嘉 (外2名)

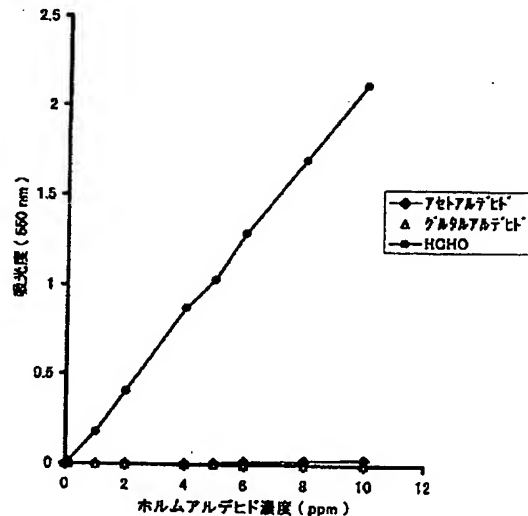
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス中のホルムアルデヒド濃度の測定方法および測定装置

(57) 【要約】

【課題】 被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を共存ガスの影響を受けることなく、高感度かつ短時間に測定する方法および測定装置を提供する。

【解決手段】 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール(AHMT)のアルカリ水溶液からなる発色試液で湿潤させたフィルター上に被検ガスを接触させて発色させ、発色度に基づいて被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を決定することを特徴とするホルムアルデヒド濃度の測定方法、および発光素子(LED)、受光素子(PIN型フォトダイオード)およびディスプレイを備え、前記発色度を光学的に測定する測定装置が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール (AHMT) のアルカリ水溶液からなる発色試液と被検ガスとを、前記発色試液を湿潤させた発色試薬の湿潤によってバックグラウンド発色を与えないフィルター上またはフィルターを通して接触させ、被検ガス中のホルムアルデヒドによって発色したフィルターの色調または発色度に基づいて被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を決定することを特徴とするガス中のホルムアルデヒド濃度の測定方法。

【請求項 2】 (a) 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール (AHMT) を酸水溶液に溶解した AHMT 酸性水溶液とアルカリ金属水酸化物を水に溶解しアルカリ水溶液とを混合し発色試液を調製する工程、(b) 上記発色試液でフィルターを湿潤させる工程、(c) 被検ガスを上記フィルター上またはフィルター中に誘導し、被検ガスと発色試液とを接触させる工程、および (c) フィルターの色調または発色度を測定する工程、を少なくとも含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記フィルターが、ガラスろ紙、シリカ繊維ろ紙および石英ろ紙よりなる群から選択される請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 被検ガス入口と吸引ポンプに接続される被検ガス出口との間に形成されたガス流路、および該ガス流路中の所定位置に配置され着脱自在に装着された検知タブからなり、前記検知タブに 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール (AHMT) のアルカリ水溶液からなる発色試液を湿潤させた該発色試薬の湿潤によってバックグラウンド発色を与えないフィルターが装着されており、前記発色試液と被検ガスとを接触させ、被検ガス中のホルムアルデヒドによって発色試液を湿潤させた前記フィルターが発色するように構成されていることを特徴とするガス中のホルムアルデヒド濃度の測定装置。

【請求項 5】 前記検知タブがフィルター、枠およびフィルター押えで構成され、前記フィルターがガラスろ紙、シリカ繊維ろ紙および石英ろ紙よりなる群から選択され、そして前記枠内に隙間なく広げられ前記フィルター押えで固定される請求項 4 記載の測定装置。

【請求項 6】 前記検知タブが平板状であり、本体に設けたスリットに差し込むことにより、ガス流路内の所定位置に配置される請求項 4 または 5 記載の測定装置。

【請求項 7】 前記平板状の検知タブがカセット内に収容され、該カセットを本体に設けたスリット位置に装着することにより、検知タブがガス流路内の所定位置に配置される請求項 6 記載の測定装置。

【請求項 8】 少なくとも前記フィルター面に光を照射するための発光素子、該フィルター面からの反射光を捕捉する受光素子およびディスプレイをさらに具備し、前

記受光素子で被検ガスと接触前後の前記フィルター面の反射光強度の変化 (応答値%) を測定し、その測定値に基づいたフィルター面の発色度から算出したホルムアルデヒド濃度を前記ディスプレイに表示することを特徴とする請求項 4~7 のいずれかに記載の測定装置。

【請求項 9】 複数の試薬供給管および試薬混合管からなり、前記試薬供給管は、目盛り付きの透明管部および外部からの圧迫することによって変形可能な軟質の蓋部とからなり、前記試薬混合管の頂部に着脱自在に装着され、そして前記試薬混合管は一部に外部からの圧迫によって変形可能な軟質管部を有する前記検知タブの前記フィルターに前記発色試薬の所定量を滴下する発色試液注下装置をさらに含む請求項 4~8 のいずれかに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

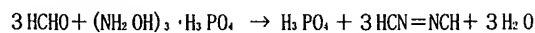
【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、雰囲気中のホルムアルデヒド濃度の測定方法に係り、さらに詳しくは、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール (AHMT) を発色試薬とするホルムアルデヒド濃度の測定方法およびそれに用いるホルムアルデヒド濃度測定装置に関する。

【0002】

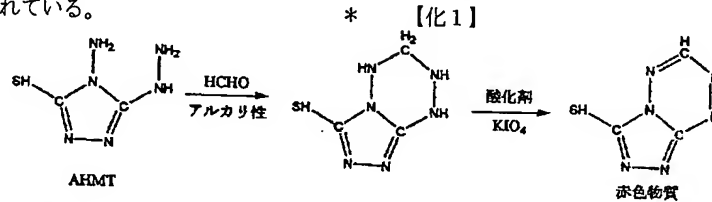
【従来の技術】 現在の住環境、特に化学物質を含む建材や内装材を使用した住宅、ビルなどの建築物の高気密化は、建材や内装材から雰囲気中に放散される種々の化学物質により居住者や使用者などに種々の体調不良を生じさせている。これらの症状は多種多様であり、それらの発症の原因については未解決の部分が大きく、種々の複合要因が考えられることから、通常、シックハウス症候群と呼ばれている。特に合板接着剤などの建築用接着剤、衣服の糊料などに含まれるホルムアルデヒドはその原因物質の一つに挙げられ、WHO の室内環境基準は 0.08 ppm 以下に厳しく規制されている。

【0003】 ガス中のホルムアルデヒド濃度の測定方法および装置として、日本工業規格 JIS K0604 に準拠したホルムアルデヒドとリン酸ヒドロキシルアミンとの下記反応：



により生成した遊離酸により呈色する指示薬の変色を利用したホルムアルデヒド検知管、硫酸ヒドロキシルアミンと pH 指示薬のメチルエローとをシリカゲルを混和した試験紙に担持させた検知タブにホルムアルデヒドを含む被検ガスを接触させ、ホルムアルデヒドと硫酸ヒドロキシルアミンとの上記と同様の反応で生成した遊離酸による試験紙表面の変色を発光素子 (LED) および受光素子 (PIN 型フォトダイオード) を用いて測定する方法および装置 (マルチガスファインダー FP-85、ホルムアルデヒドモニター FP-250FIW: 理研計器)、捕集液 (0.5% H_3BO_3 溶液) に被検ガスを通じてホルムア

ルデヒドを捕集し、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) を加えてアルカリ条件下で反応させ、さらに過ヨウ素酸カリウム (KIO_4) 溶液を加えて発色させ、色調を比色計、分光光度計を用いて測定する方法および装置 (シムセツト: 島津製作所)、その他、ホルムアルデヒドを吸着剤に吸着または吸収剤に吸収させ、ガスクロマトグラフィー (GC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) など高度分析機器を使用して分析する方法、電極上でホルムアルデヒドを酸化し、酸化電位を測定する定電位電解法などの電気化学的分析法、アルカリ水溶液中で過酸化水素と没食子酸との共存下でホルムアルデヒドを酸化した際に発生するオレンジ色の光の発光強度を測定する化学発光法などが知られている。



【0007】上記方法は、雰囲気中のホルムアルデヒド以外のアルデヒド類、 NO_2^- や SO_3^{2-} 、その他の共存ガスの妨害を受けることなくホルムアルデヒドのみを定量できる、選択性の点で優れているが、ホルムアルデヒドとAHMTとを溶液中で反応させているため、第1段の反応に15~20分が要求され、全測定には30分以上を要する。また、その他の方法も、一長一短があり、それぞれ共存ガスの選択性、検出感度、測定時間等のいずれかに課題を有している。

【0008】本発明は、被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を共存ガスの影響を受けることなく、高感度かつ短時間に測定する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、上記方法に用いるホルムアルデヒド濃度測定装置を提供することを別の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、AHMTの KOH 水溶液からなる発色試液を湿潤させたフィルター上に、ホルムアルデヒドを含有する被検ガスを導入して接触させたところ、酸化剤なしに発色し、かつ発色度が被検ガス中のホルムアルデヒド濃度1ppm以下の領域でほぼ比例することを見出し、本発明を完成した。

【0010】本発明は、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) のアルカリ水溶液からなる発色試液と被検ガスとを、前記発色試液を湿潤させた発色試液の湿潤によってバックグラウンド発色を与えないフィルター上またはフィルターを通して接触させ、被検ガス中のホルムアルデヒドによって発色したフィルターの色調または発色度に基づいて被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を決定することを

* 【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法の中で、前記検知管および硫酸ヒドロキシルアミン試験紙を用いる方法は、装置が携帯型であり、測定結果を測定現場で知り得る利点を有するが、共存ガス中に NO_x などの酸性ガス、アセトアルデヒド、アセトン、アンモニア等が存在する場合、それらの影響を受け正確なホルムアルデヒド濃度を得ることができない場合がある。また、WHOの室内環境基準0.08ppmを検出するためには、ほぼ30分の通気時間が要求される。

【0005】AHMTを発色試液に用いる方法は、ホルムアルデヒドとAHMTとの下記の反応に基いている。

【0006】

【化1】

特徴とするガス中のホルムアルデヒド濃度の測定方法である。

【0011】上記方法は、(a) 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) を酸水溶液に溶解したAHMT酸性水溶液とアルカリ金属水酸化物を水に溶解しアルカリ水溶液とを混合し発色試液を調製する工程、(b) 上記発色試液でフィルターを湿潤させる工程、(c) 被検ガスを上記フィルター上またはフィルター中に誘導し、被検ガスと発色試液とを接触させる工程、および(e) フィルターの色調または発色度を測定する工程、を少なくとも含む。

【0012】前記測定方法の好ましい態様において、前記フィルターはガラスろ紙、シリカ繊維ろ紙および石英ろ紙よりなる群から選択される。

【0013】別の本発明は、被検ガス入り口と吸引ポンプに接続される被検ガス出口との間に形成されたガス流路、および該ガス流路中の所定位置に配置され着脱自在に装着された検知タブからなり、前記検知タブに4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) のアルカリ水溶液からなる発色試液を湿潤させた該発色試液の湿潤によってバックグラウンド発色を与えないフィルターが装着されており、前記発色試液と被検ガスとを接触させ、被検ガス中のホルムアルデヒドによって前記発色試液を湿潤させたフィルターが発色するように構成されていることを特徴とするガス中のホルムアルデヒド濃度の測定装置である。

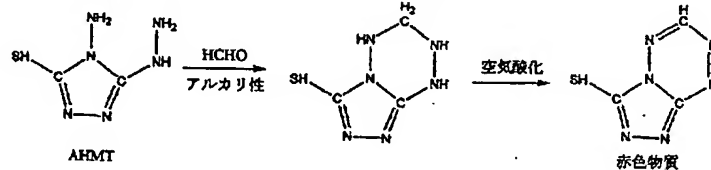
【0014】上記測定装置において、前記検知タブがフィルター、枠およびフィルター押えで構成され、前記フィルターがガラスろ紙、シリカ繊維ろ紙および石英ろ紙よりなる群から選択され、そして前記枠内に隙間なく広

げられ前記フィルター押えで固定される。

【0015】上記測定装置の好ましい態様において、前記検知タブが平板状であり、本体に設けたスリットに差し込むことにより、ガス流路内の所定位置に配置される。

【0016】上記測定装置のさらに好ましい態様において、前記平板状の検知タブがカセット内に収容され、該カセットを本体に設けたスリット位置に装着することにより、検知タブがガス流路内の所定位置に配置される。

【0017】本発明の測定装置の好ましい態様は、少なくとも前記フィルター面に光を照射するための発光素子、該フィルター面からの反射光を捕捉する受光素子およびディスプレイをさらに具備し、前記受光素子で被検ガスと接触前後の前記フィルター面の反射光強度の変化（応答値％）を測定し、その測定値に基づいたフィルター面の発色度から算出したホルムアルデヒド濃度を前記ディスプレイに表示することを特徴とする。



【0021】上記式に示したように、本発明はアルカリ条件下におけるAHMTとホルムアルデヒドとの反応により生成した中間体を空気酸化により発色させることを特徴とする。

【0022】本発明において、上記反応は発色試薬で湿潤されたフィルター中に保持された発色試液溶液中での実質的な溶液反応であり、発色過程は溶液表面と空気との接触による空気酸化により進行して発色するため、発色過程において酸化剤、たとえば KIO_4 の添加は不要である。

【0023】本発明において「湿潤」とは、発色試液がフィルターを構成する繊維間に充填しフィルターに保持され、フィルターと発色試液とが一体となって液層を形成している状態を意味する。

【0024】本発明の方法においては、フィルターに保持された発色試液と被検ガスとを測定可能な発色が生じる時間、連続的に接触させる。上記フィルターと被検ガスとの接触時間、すなわち測定時間は、被検ガス中のホルムアルデヒド濃度が $0.04 \sim 1 \text{ ppm}$ の範囲の場合、 $180 \sim 300$ 秒の範囲である。ホルムアルデヒド濃度がより高濃度の場合には、さらに短い時間で測定することが可能である。

【0025】（発色試液）本発明において、発色試液は、AHMTのアルカリ水溶液であり、AHMTおよび 1 N 以上、好ましくは 2 N 以上の遊離塩基を含有する水溶液である。AHMTのアルカリ水溶液は、AHMTが水に溶解し難いためAHMTを一端酸水溶液に溶解して

* 【0018】本発明の測定装置のさらに別の態様は、複数の試薬供給管および試薬混合管からなり、前記試薬供給管は、目盛り付きの透明管部および外部からの圧迫することによって変形可能な軟質の蓋部とからなり、前記試薬混合管の頂部に着脱自在に装着され、そして前記試薬混合管は一部に外部からの圧迫によって変形可能な軟質管部を有する前記検知タブの前記フィルターに前記発色試薬の所定量を滴下する発色試液注下装置をさらに含む。

【0019】

【発明を実施するための形態】（発色反応）本発明のホルムアルデヒド濃度の測定方法は、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）水溶液とホルムアルデヒドとのアルカリ条件下における下記発色反応に基く。

【0020】

【化2】

AHMT酸水溶液を調製し、次いで該AHMT酸水溶液中の酸を中和し、さらに前記遊離塩基を存在させ得る量のアルカリ水溶液を加えて混合することにより調製する。

【0026】AHMT酸水溶液は $0.1 \sim 1 \text{ N}$ の遊離酸を含有する水溶液であり、その調製に使用する酸として、非酸化性の酸、好ましくは塩酸が使用される。AHMTの濃度は、通常、 $0.1 \sim 0.5$ 重量％の範囲であるが、特に制限はなく、測定対象のホルムアルデヒド濃度により、適宜選択することができる。AHMT酸水溶液は、ガラス容器やプラスチック容器内で、室温下に安定に保存することができる。

【0027】アルカリ水溶液は、通常、 $2 \sim 10 \text{ N}$ の遊離塩基を含有する水溶液を準備し、使用時に必要に応じて希釈せずあるいはさらに希釈して使用する。アルカリ源として、強塩基性のアルカリ金属水酸化物、たとえば KOH 、 NaOH が好適に使用される。アルカリ水溶液は、プラスチック容器内で、室温下に保存可能である。

【0028】発色試液は、前記AHMT酸水溶液とアルカリ水溶液とを容器中で混合して調製してもよく、また、フィルター上にそれらを個別に滴下することによってフィルター上で混合して調製してもよい。AHMT酸水溶液とアルカリ水溶液とが混合された発色試液自体は、光に不安定であるので、使用直前あるいはフィルター上でAHMT酸水溶液とアルカリ水溶液とを混合することが好ましい。

【0029】フィルターを湿潤させる発色試液量は、測定中、すなわち被検ガスの流通の間、フィルター上の試薬が溶液として存在し、フィルターが乾燥しない量であればよく、フィルターの溶液保持性や形状、被検ガス中の予測されるホルムアルデヒド濃度等により適宜選択される。

【0030】（フィルター）本発明において、フィルターは、フィルターを前記発色試液で湿潤させた場合、それらの十分な量をフィルター内に保有でき、かつ、それらによってバックグラウンド発色を与えないもの、少なくとも2N以上のアルカリ性溶液に安定なものであれば、材質および形状に特に制限はない。発色度を透過光を用いて光学的に測定する場合には、光を十分通過させることが要求される。

【0031】本発明において、好ましいフィルターは、ガラスろ紙、シリカ繊維ろ紙、石英ろ紙などである。一方、セルロース繊維を含むフィルターは、発色試液で湿潤させた場合、比較的短時間にバックグラウンド発色を与えるので使用を避けるのが好ましい。

【0032】フィルターは、測定装置に合わせて円形、四角形など任意の形状とすることができる。また、発色試液の十分量を保有させるために、数枚のフィルターを積層して使用することにより、好ましい結果を得ることができる。

【0033】発色試液でフィルターを湿潤させる方法として、ピペットマンなどの分注器を使用してフィルター上にAHMT酸性水溶液とアルカリ水溶液とをそれぞれ直接滴下する方法、予めAHMT酸性水溶液とアルカリ水溶液とを混合した混合水溶液を、分注器を使用してフィルター上に滴下する方法などを適宜採用することができる。

【0034】（被検ガスとフィルターとの接触）本発明において、被検ガスはホルムアルデヒドを含有する可能性のあるガスであれば特に制限はない。具体的には、低濃度のホルムアルデヒドを含むことが予測される室内空気、高濃度のホルムアルデヒドを含む燻じょう室、あるいはその周辺の空気、土壌空気などを被検ガスとする。また、ホルムアルデヒドを溶存する可能性のある養殖いけす中の海水、工場排水などに空気または窒素ガスをバブリングさせて捕集したガス、壁材等の固体物質を加熱して発生させたガスなども被検ガスとすることができる。

【0035】フィルターを配置した被検ガス流路内に被検ガスの一定量を定量ポンプを用いて導入することによって、被検ガスと前記発色試液を湿潤させたフィルターとを接触させる。被検ガスとフィルターとの接触は、被検ガスをフィルター表面と平行に流す方法、被検ガスをフィルター表面に角度をもって衝突させる方法、被検ガスをフィルター内を通過させる方法のいずれを採用してもよい。被検ガス中のホルムアルデヒドの発色試液中へ

の拡散および混合を考慮すると、被検ガスをフィルター表面に角度をもって衝突させる方法が好ましい。

【0036】（色調または発色度の測定）上記した方法で、被検ガスとフィルターに保持された発色試液とを接触させることにより、被検ガス中にホルムアルデヒドが存在する場合、フィルター表面に吸収極大波長が550nmの紫色～赤色のスポットが出現する。このスポットの色調を目視で、または発色度を光学的に測定し、予めホルムアルデヒド濃度が既知の標準ガスを用いて測定して作成した色調サンプルまたは発色度の検量線と照合することによって被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を決定する。

【0037】発色度の光学的な測定方法として、前記スポットに向けて光を照射し、スポットからの反射光強度の変化（応答値％）、すなわち発色度を測定する方法を採用することができる。この場合、光源として発光素子（LED）を反射光の受光素子としてPIN型フォトダイオードを使用することができる。

【0038】（測定装置）本発明のホルムアルデヒド濃度測定装置およびその付属部品を、図6～10に基いて説明する。これらの図の中で同一の部材には同一の符号を用いている。本発明のホルムアルデヒド濃度の測定装置の本質部分である被検ガスと発色試薬で湿潤されたフィルターとの接触の態様を図6に示す。本体1の被検ガス入口12および外部の吸引ポンプに接続するための被検ガス出口13との間に被検ガス流路11が形成され、検知タブ2が検知タブ2に装着されたフィルター21が被検ガス流路11内に露出するように本体1に着脱可能に装着される。それにより被検ガス流路11内を流れる被検ガスと前記発色試薬で湿潤されたフィルター21とを接触させることができる。

【0039】図6中（a）は被検ガスをフィルター21の表面とほぼ平行に流して発色試薬と接触させる態様を、（b）は被検ガスをフィルター21を通して発色試薬と接触させる態様を、（c）は被検ガスをフィルター21の表面に衝突させて発色試薬と接触させる態様を示す。図6は例示であって、被検ガスとフィルター21とを接触させる態様は、図示された態様には限定されず、図示以外でも被検ガスとフィルター21との接触が得られるいかなる態様を採用してもよい。

【0040】図7に示すように検知タブ2は、フィルター21とフィルター21を展開して装着する枠22およびフィルター21を枠22に固定するフィルター押え23で構成される。枠22のフィルター21の展開部は、円形（図7（a））、四角形（図7（b））など任意の形状とすることができる。

【0041】図8に示す好ましい態様において、検知タブ2を図7（b）に示した平板状、すなわち長方形の平板の一部にフィルター21の展開部を備える枠22とすることにより、本体の側面に設けたスリット15に検知タ

ブ21を差込み、本体1の内部に設けたレール16にそって本体1内に押し込むことにより、検知タブ2のフィルター21を所定の位置に装着することができる。

【0042】さらに好ましくは、図9に示したように検知タブ2をカセット25内に収容し、このカセット25を、本体1に設けたスリット15にあてがうことにより、発色試液で湿潤されたフィルター21面を自然光に曝すことなしに、検知タブ2を本体1に装着することができる。

【0043】カセット25は前面に上下に開く前面蓋26を有する函体であり、検知タブ2の出し入れのために、カセット内側の両側面にそれぞれ2個以上の回転可能なピンローラ27を有し、このピンローラ27は検知タブ2の側面に設けた溝24内に差し込まれ検知タブ2のカセット25からの出し入れを容易なものとする。また、検知タブ2のフィルター21の真上部に、発色試液注下装置4を装着するための差込み孔28を有する。さらに検知タブ2のフィルター21の真下部にはガラス板を有する。また、図示してはいないが、検知タブ2の装着位置が本体1のいずれかの面に接している場合には、装着位置に検知タブ2をねじ込み、ビス止めなどで装着してもよい。

【0044】上記本体1およびその内部構造物の材質は、金属、プラスチックのいずれでもよく、また、検知タブ2もフィルター21以外は、金属、プラスチックのいずれでもよい。ただし、本体内部および本体内に配置される部品はフィルター21を除いて黒色に塗装し、フィルター21の表面以外からの光の反射を防止する。

【0045】好ましい態様の装置は、図8に示したように、フィルター21面の発色度を光学的に測定してホルムアルデヒドの絶対濃度値として表示する光学的測定系を備える。光学的測定系は、前記フィルター21面に光を照射するための発光素子(LED)31、フィルター21面からの反射光を受光する受光素子(PIN型ホトダイオード)32および、受光素子32で受光した反射光の強度変化(応答値%)、すなわち発色度をホルムアルデヒドの濃度値に換算して表示する液晶ディスプレイ33を含む。

【0046】反射強度変化(応答値%)は、被検ガスの通気前、通気中、通気後の受光素子の出力電圧(V)から次式で算出される。

$$\text{応答値 (Response(output\%))} = (V_0 - V_1) \times 100 / V_0$$

(式中、 V_0 は被検ガス導入前の出力電圧、 V_1 は被検ガス導入中、または導入後の出力電圧を表す。)

この出力電圧の変化は、フィルター表面の反射強度変化(応答値%)、すなわち発色度に対応する。

【0047】図8において検知タブ2の装着部より下部は、仕切りによって電子部品室を構成する。この電子部品室には、図示されていないが、CPU、RAM、RO

M、タイマー、電池など、受光素子32で測定した電圧変化をホルムアルデヒド濃度としてディスプレイ33に表示するのに必要な電子部品などが収容される。

【0048】別の好ましい態様において、図10に示したような発色試液注下器4をセットとして含む。発色試液注下器4は、少なくとも2本の目盛り付き試薬供給管41abのセットと試薬混合管44で構成され、試薬供給管41abが試薬混合管44の上蓋部47に着脱可能に装着される。試薬供給管41は、透明な目盛り付きの硬質管部42および外部からの圧迫することにより変形可能な軟質の蓋部43からなる、いわゆる目盛り付きのスポイドで構成される。蓋部43は、通常の軟質ゴムのキャップとしてもよいが、図示したようにベローズとすることが好ましい。試薬供給管41の1本はAHMT塩酸水溶液用であり、他方はアルカリ水溶液用である。上記スポイドに代えて注射器を用いることもできる。

【0049】一方、試薬混合管44は、硬質管部45と部分的に外部からの圧迫によって変形可能な軟質管部46とで構成され、下端部48はスポイドと同様に細管になり、開放している。そして、この下端部48は、前記カセット25の検知タブ2のフィルター21の真上に位置する差込み穴28に着脱自在に装着される。この試薬混合管44の軟質管部46もベローズで構成することが好ましい。

【0050】上記測定装置を用いて被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を測定する手順の一例を下記に示す。

(1) 試薬保存容器から、AHMT塩酸水溶液およびアルカリ水溶液のそれぞれの所定量を目盛り付き試薬供給管41abに採り、試薬混合管44の上蓋47の所定位置に装着する。

(2) 発色試液注下器4を検知タブ2が収容されたカセット25の差込み孔28に装着する。

(3) 試薬供給管41abの軟質蓋部を圧迫してAHMT塩酸水溶液およびアルカリ水溶液のそれぞれを試薬混合管44に送入する。

(4) 試薬混合管44の軟質管部46を外側から圧迫して、混合した発色試液を検知タブ2のフィルター21上に滴下し、フィルター21を湿潤させる。

(5) 検知タブ2のカセット25をそのまま、または検知タブ2をカセット25から取り出して本体1のスリット15に差込み、検知タブ2を本体1の所定位置に装着し、フィルター21の表面を被検ガス流路11に露出させる。

(6) 吸入ポンプを起動して、本体1内の被検ガス流路11に被検ガスを一定速度で所定時間導入する。

(7) 光学的測定系のスイッチをONにし、フィルター21の表面の発色度を測定し、ディスプレイにホルムアルデヒド濃度を表示させる。

(8) 光学的測定系を使用しない場合には、検知タブ2を本体1から引き出し、フィルター21の表面の発色度

を目視で確認し、標準試料と比較してホルムアルデヒド濃度を決定する。

【0051】本発明の装置に代えて、光学的測定系を備えた市販のポータブルホルムアルデヒド測定器、マルチガスファインダー：FP-85（理研計器（株）製）の本体を利用し、本発明の検知タブを装着して被検ガス中のホルムアルデヒド濃度を測定することもできる。

【0052】

【実施例】本発明を実施例、参考例および比較例により、さらに詳細に説明する。

【0053】参考例1 AHMT試薬の選択性：各種アルデヒド化合物の影響

被検ガス中に共存する可能性のあるアルデヒド化合物：アセトアルデヒドおよびグルタルアルデヒドのAHMT試薬による発色の確認を行った。AHMT（和光純薬工業（株）製、アルデヒド定量用Ca. No.011-08331）0.25gを50mlの1N塩酸（37% HCl溶液、和光純薬工業（株）製：特級10mlを蒸留水にて120mlにまでメスアップして調製）に溶解してAHMT 0.5%溶液を調製した。水酸化カリウム（和光純薬工業（株）製：水酸化カリウムペレット一級Ca. No.165-03865）23gを蒸留水に添加して溶解し、最終的に100mlになるまで蒸留水で定容し、KOH 23%（約4.1N）溶液を調製した。過ヨウ素酸カリウム0.75gに0.2NのKOH（前記アルカリ液10mlを蒸留水にて205mlにまでメスアップして調製）溶液100に加えて酸化剤溶液を調製した。

【0054】ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびグルタルアルデヒドのそれぞれの試薬（特級）（和光純薬工業（株）製）を、蒸留水で溶解、希釈して調製した濃度既知の試験溶液各2mlを試験管にとり、上記KOH溶液およびAHMT溶液2mlを加えて攪拌、混合した後、室温で15分間放置した。次にそれぞれに酸化剤溶液2mlを加え、気泡が発生しなくなるまで軽く振り混ぜた後、分光光度計を用いて測定波長550nmで吸光度を測定した。測定結果を、図1に示す。図1は、AHMTの発色反応はホルムアルデヒドに固有の反応であり、かつホルムアルデヒド濃度の広い範囲で波長550nmの光の吸光度が濃度に比例することを示す。

【0055】参考例2 AHMT試薬の選択性：各種揮発性有機化合物の影響

被検ガス中に共存する可能性のあるアルデヒド化合物以外の表1に示す揮発性有機化合物（VOC）のAHMT試薬による発色を、実施例2と同様の標準的なAHMT法に基づいて確認した。ベンゼン、トルエン、キシレンは水不溶性であるため、エタノールで溶解、希釈して試験溶液とした。各試験溶液のVOC濃度は、いずれも1000ppmとした。吸光度の測定結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

AHMT法によるアルデヒド以外のVOC等の影響

VOCの種類	吸光度（550nm）
エタノール	0.013
メタノール	0.005
イソプロピルアルコール	0.005
ベンゼン	0.006
トルエン	0.002
キシレン	0.003
アセトン	0.009
酢酸	0.003
塩酸	0.005
アンモニア	0.004

*濃度はすべて1000ppm

【0057】表1は、いずれのVOCも1000ppmという非常に高い濃度で存在してもAHMTでは発色しないことを示す。参考例1および2の結果は、AHMTによる発色はホルムアルデヒドに固有のものであり、AHMTを発色試薬として採用した本発明による方法は、非常に高いホルムアルデヒド選択性を有することを示す。

【0058】実施例1

（発色試液）

AHMT酸水溶液の調製

アミノ-3-ヒドロジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（和光純薬社製、アルデヒド定量用Ca. No.011-08331）0.5gを50ミリリットルの3N塩酸に溶解して1%溶液を調製した。

【0059】アルカリ溶液の調製

水酸化カリウム（和光純薬社製：水酸化カリウムペレット一級Ca. No.165-03865）23gを蒸留水に添加して溶解させ、最終的に100mlになるまで蒸留水で定容し、23%（4.1N）溶液を調製した。

【0060】（被検ガス）測定用被検ガスとして、ホルムアルデヒド溶液（和光純薬工業社製、特級、37%）を校正用ガス調製装置（ガステック社製：パーミエータ：PD-1B）を用いて窒素ガスで希釈し、種々の濃度のホルムアルデヒドを含む被検ガスを調製した。

【0061】（測定装置）市販の装置（理研計器（株）製：マルチガスファインダーFP-85）を改良して用いた。本装置は、本体内部に発光素子（LED）および受光素子（PIN型ホトダイオード）が、検知タブのフィルターの発色スポットを検出できるように配置されている。

【0062】（ホルムアルデヒド濃度の測定）検知タブに直径5mmφのガラスろ紙のフィルターを装着し、フィルターを前記調製したAHMT塩酸溶液およびKOH溶液を1：1の容量比で予め混合した発色試薬40μlをマイクロピペットから滴下して湿潤させ、前記装置の所定位置に装着した。吸引ポンプを起動して、サンプリングチャンバを通して被検ガス（ホルムアルデヒド濃度、0、0.04、0.08、0.5、1ppm）を流量調節バル

ブで100ml/minの一定流量に調節して導入し、所定の時間(60、180、300秒)フィルターと接触させた。

【0063】発光素子からの光をフィルター上の発色スポット部分に向けて照射し、被検ガスの通気前、通気中、通気後の受光素子の出力電圧Vの応答値%をディスプレイに表示させ記録した。

【0064】サンプリング時間(被検ガスとフィルターとの接触時間)に対する応答値(%)を図2に、ホルムアルデヒド濃度(0~1ppm)に対する応答値(%)を図3に、ホルムアルデヒド濃度(0~4ppm)に対する応答値(%)を図4に示す。

【0065】図2は、ホルムアルデヒドによる発色度は被検ガスの流通時間にほぼ比例して増加していくことを示し、また発色度の増加は被検ガスに含まれるホルムアルデヒドの濃度に依存することを示す。

【0066】図3は、被検ガスを180~300秒流通することで、0.04~1ppmの範囲で有意な相関性を示す。この結果は、180~300秒の測定時間で、WHOの環境基準である0.08ppm以下の濃度を測定できることを意味する。

【0067】図4は、上記の測定条件では約1ppmの濃度以上では発色度の変化がないことを示す。これらの結果は、被検ガス中のホルムアルデヒド濃度(測定すべき濃度)により、発色試液中のAHMT濃度、被検ガスの流量、流通時間、発色測定波長等を適宜選択して最適化できることを意味する。具体的には、ホルムアルデヒドの濃度が非常に低い場合(1ppm以下)、中程度の場合(10ppm程度)、および高濃度の場合(10ppm以上)に分けて発色試液中のAHMT濃度等を変えることも可能なことを意味し、この場合、測定時間は数分となり、短時間でかつ簡便に測定することができる。

【0068】実施例2 フィルターの選択

発色試液で湿潤された各種材質のフィルターのバックグラウンド発色を評価した。評価には下記フィルターをそれぞれ直径5mmφの大きさに切断して実施例1で使用した検知タブと同様の検知タブに装着し、実施例1で調製したAHMT塩酸溶液およびKOH溶液をそれぞれ別々に、あるいは直前に混合してフィルターに湿潤させ、前記測定装置の所定位置に装着し、ホルムアルデヒドを含

【0069】(評価フィルター) ガラスろ紙(アドバンテックGA-55、直径21mmφ×厚さ0.21mm、保留粒子径0.6μm)、シリカ繊維ろ紙(アドバンテックQR-100、直径21mmφ×厚さ0.38mm)、石英ろ紙(ワットマンQM-A、幅203mm×長さ254mm×厚さ0.45mm)、セルロースろ紙(アドバンテックNo.1、直径55mmφ×厚さ0.2mm、保留粒子径6μm)、綿ろ紙、硫酸紙、ポリスチレンろ紙、ポリプロピレンろ紙(三井化学PS-103、長さ40mm×10mm×厚さ0.18mm)、ポリエステルろ紙(Hikari PAC34-05、幅300mm×長さ450mm×厚さ0.5mm)、ポリカーボネートろ紙、アクリル樹脂ろ紙、塩化ビニールろ紙(Hikari EB-435-5、幅300mm×長さ450mm×厚さ0.5mm)、ポリビニルホルマールろ紙(カネボウ(室町化学)D-4200、50mmsq、保留粒子径(平均気孔径)80μm)、パラフィンろ紙(American National can W154952、幅40mm×長さ1250mm)、寒天ゲル(和光純薬工業社(特級)016-15812、蒸留水1000mlに寒天を15g溶かし、作製(120℃、15分、加熱の後、シャーレ(直径90mmφ×高さ15mm)に入れ冷却して作製))、TLC(セルロース)(ワットマン)、TLC(シリカゲル)(ワットマン Silica Gel 60 F₂₅₄、20mmsq×厚さ0.2mm)、TLC(逆相)(ワットマン RP-18 F₂₅₄、幅20mm×長さ21mm×厚さ1.2mm)、テフロン(登録商標)(ニチアス TOMB09001、幅300mm×長さ10mm×厚さ0.05mm)、ポリフロンフィルター(アドバンテックPF-100、直径55mmφ×厚さ1mm、保留粒子径10μm)、シリコン、セラミックフィルター、軽石、セルロースアセテート(アドバンテックC300A013、直径13mmφ×厚さ0.135mm、保留粒子径(孔径)3μm)、Mixedセルロースエステル(アドバンテックA500A013、直径13mmφ×厚さ0.16mm、保留粒子径(孔径)5μm)、セルロースニトレート(アドバンテックA080A025、直径25mmφ、保留粒子径(孔径)0.8μm)。

【0070】図5に、セルロースフィルターと、ガラスフィルターを用いた場合のバックグラウンド(ホルムアルデヒド濃度0ppm)でのサンプリング時間に対する発色度(応答値%)を、表2にその他のフィルターの評価結果を示した。

【0071】

【表2】

表 2

種々の材質のフィルターによるバックグラウンドの程度の評価

フィルター	Blank発色※	備 考
ガラスろ紙	○	ガラスが最も適した素材である
シリカ繊維ろ紙	○	Blank発色しないが、わずかに黄色く変色する
石英ろ紙	○	わずかにBlank発色するが、使用に際してほとんど問題なし
セルローズ (ろ紙等)	×	
綿	×	
硫酸紙	×	
ポリスチレン	×	
ポリプロピレン	×	
ポリエステル	×	
ポリカーボネート	×	
アクリル樹脂	×	
塩ビ	×	
ポリビニルホルマール	×	
パラフィン	×	
寒天ゲル	×	
TLC (セルローズ)	×	
TLC (シリカゲル)	×	
TLC (逆相)	×	
ABS	△	
ポリエステル	△	
テフロン	△	
ポリフロンフィルター	△	吸水性なく、使用不可
シリコン	△	
セラミック	△	
珪石	○	表面に試薬がある場合、発色するが、吸水されてしまうと発色しなくなる
セルローズアセテート	○	ホルムアルデヒドに対し発色しない
Mixedセルローズエステル	○ (茶色に変色)	" " "
セルローズニトレート	○ (茶色に変色)	" " "

※ ○ : 発色しない △ : やや発色する × : 発色する

【0072】図5は、セルローズフィルターは時間とともにバックグラウンド発色（ホルムアルデヒド濃度が0 ppm）が増加することを示す。また、ガラスフィルターの場合には10分後においてもほとんど発色せず、したがってホルムアルデヒドが0.08 ppmの低濃度であっても短時間で充分有意に発色することを示す。

【0073】

【発明の効果】本発明のホルムアルデヒド濃度の測定方法は、AHMTを発色試薬に用いることで、前記参考例に示したように被検ガス中に共存物質として存在するアルデヒド化合物や揮発性有機化合物（VOC）の影響を受けず、ホルムアルデヒドの選択性が極めて高い。また、検出感度は実施例1に示したように0.04～1 ppmの範囲と極めて高感度であり、測定時間も180～300秒と、従来法に比較して極めて短時間である。そして、本発明の測定装置を用いることにより、極めて簡便に上記方法を実行することができる。

【0074】本発明は、環境分析に有効な、ホルムアルデヒドの選択性が極めて高く、高感度で、かつ極めて短時間にホルムアルデヒド濃度を測定しうるホルムアルデヒド濃度の測定方法およびそれに用いる測定装置を提供するものであり、その環境分野における意義は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1（AHMT溶液法）で得た各種アルデヒド濃度に対する吸光度（550 nm）を示す。

【図2】実施例1（本発明方法）で得たサンプリング時間に対する発色度（応答値%）を示す。

【図3】実施例1（本発明方法）で得たホルムアルデヒド濃度（0～1 ppm範囲）に対する発色度（応答値%）を示す。

【図4】実施例1（本発明方法）で得たホルムアルデヒド濃度（0～4 ppm範囲）に対する発色度（応答値%）を示す。

【図5】実施例2で得られたサンプリング時間に対するバックグラウンド発色の発色度（応答値%）を示す。

【図6】本発明のホルムアルデヒド濃度測定装置の被検ガスとフィルターとの接触の態様を説明するための図であり、(a)はフィルター表面接触型、(b)はフィルター中通過接触型、(c)はフィルター表面衝突型である。

【図7】検知タブを説明するための図である。

【図8】本発明のホルムアルデヒド濃度測定装置の好ましい態様を説明するための図である。

【図9】検知タブカセットの一態様を説明するための図である。

【図10】発色試液注下器の一態様を説明するための図である。

【符号の説明】

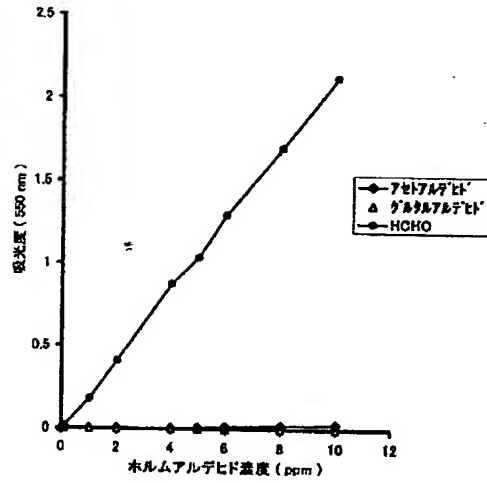
1: 本体、11: 被検ガス流路、12: 被検ガス入口、13: 被検ガス出口、14: 邪魔板、15: スリット、16: レール、2: 検知タブ、21: フィルター、22: 枠、23: フィルター押え、24: 溝、25: カセット、26: カセット前面蓋、27: ピンローラー、28: 差込み孔、3: 光学的測定系、31: 発光素子、32: 受光素子、33: ディスプレー、4: 発色試薬注下器、41: 試薬供給管、42: 硬質管部、43: 軟質蓋

部

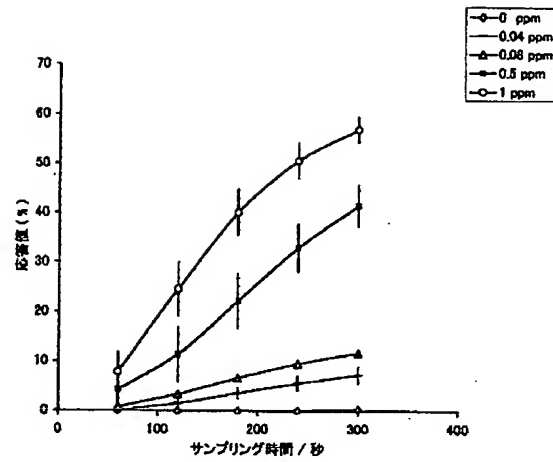
* 47 : 上蓋部、48 : 下端部。

44 : 試薬混合管、45 : 硬質管部、46 : 軟質管部、*

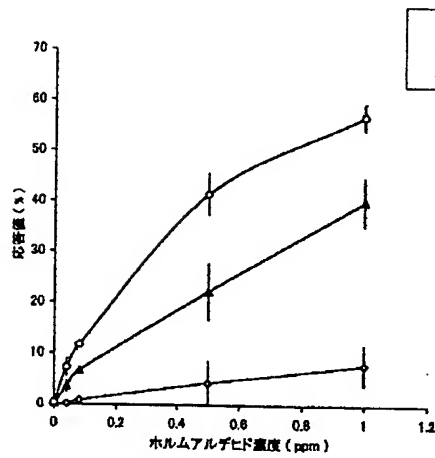
【図1】



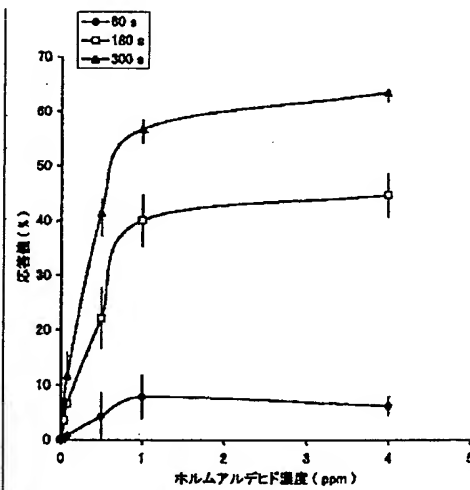
【図2】



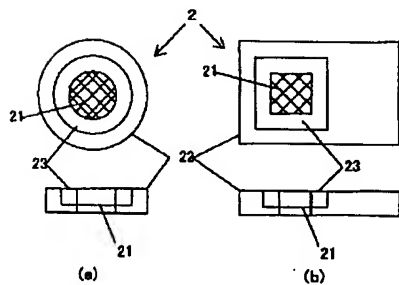
【図3】



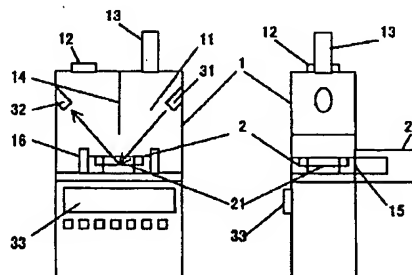
【図4】



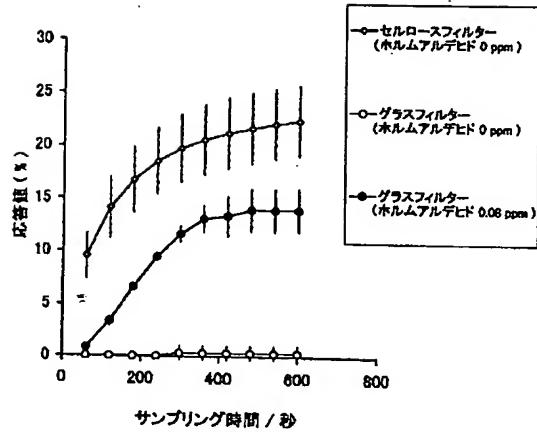
【図7】



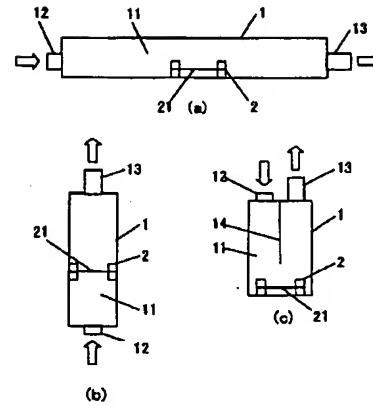
【図8】



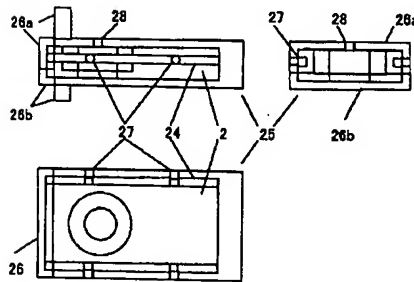
【図 5】



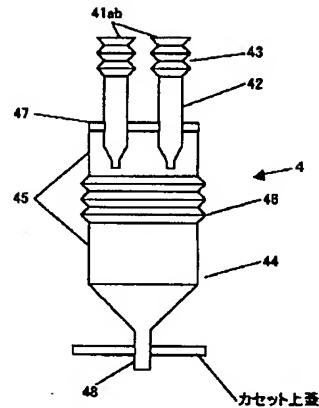
【図 6】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 民谷 栄一

石川県金沢市平和町 3-17-14 平和宿舎
C58-13号

(72)発明者 川村 幸嗣

石川県石川郡野々町太平寺 4-99 ハイツ
イケダ202

(72)発明者 羽柴 智彦

東京都港区南青山 2-5-8 南青山マン
ション402号

F ターム(参考) 2G042 AA01 BD08 CA01 CB01 DA03
DA08 FA01 FA02 FA11 FB07
FC01 GA04 HA07
2G054 AA01 AB07 CA30 EA05 EB01
FB01
2G059 AA01 BB01 CC12 DD12 DD13
EE02 EE13 FF08 FF12 GG02
HH02 HH06 JJ01 KK01 KK07
MM01 PP04